SÉRIE VIII. — TOME V. N° 2. FÉVRIER 1944.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

SOLUTIONS. SOLUBILITÉ. III.

Par E. DARMOIS.

Sommaire. — Dans l'exposé II de cette série, on a rappelé que la loi de Raoult permet de calculer la solubilité théorique. La recherche des mélanges idéaux suppose l'emploi de critères pratiques et théoriques. On parle ensuite des travaux déjà anciens utilisant la constante diélectrique, la pression interne, la possibilité des composés d'addition ou de la désassociation d'un des composants. On s'étend ensuite sur les travaux de Hildebrand et son école. Quelques mots sur l'usage de l'azéotropisme terminent l'exposé.

CHAPITRE I.

Critères d'idéalité.

Puisque la loi de Raoult caractérise les mélanges idéaux, il est intéressant de chercher quels critères permettent de reconnaître ces mélanges. Nous distinguerons les critères pratiques et les critères théoriques.

A. **Critères pratiques**. — Le raisonnement qui nous a servi pour prévoir la loi de Raoult fait intervenir la constance des forces intermoléculaires quand on passe d'une substance à une substance analogue. Au point de vue de la solubilité, on retrouve ainsi la règle : « Le semblable dissout le semblable ». Mais cette règle restera très vague tant que l'analogie ne pourra être définie de façon plus précise.

Timmermans [1] propose d'appeler substances analogues « des substances de composition différente, dont le comportement chimique présente cependant des ressemblances manifestes ». Dans son livre, il étudie précisément des mélanges binaires dont les composants deviennent de moins en moins analogues.

Deux antipodes optiques, comme par exemple les deux limonènes + et —, semblent réaliser le cas le plus simple; leur mélange s'effectue sans variation de volume et sans évolution de chaleur. D'autre part, il semble bien démontré qu'ils ne donnent aucune combinaison à l'état liquide.

Deux isomères *cis-trans* comme deux dérivés bihalogénés de l'acétylène, fournissent aussi un exemple un peu moins simple, mais très net d'une solution idéale.

Viennent ensuite les isomères de position de la série aromatique, comme les xylènes, les tribromotoluènes, etc. Puis les « métamères » où il y a simple échange d'un ou de plusieurs groupements CH_2 de l'une à l'autre des chaînes hydrocarbonées qui interviennent dans la constitution de la molécule : exemple, mélange d'acétate de propyle normal et de propionate d'éthyle. Viennent après, les isomères normaux et iso, comme les pentanes, hexanes, octanes. Les mélanges de polymères se comportent aussi assez souvent comme des solutions idéales, exemple : mélange acétaldéhyde et paraldéhyde. La courbe de congélation d'un tel mélange est généralement simple, avec un eutectique.

Quand la molécule grossit, les différences de structure s'atténuent et l'on voit apparaître en refroidissant des cristaux mixtes; dans quelques cas enfin, il se forme des combinaisons d'addition. On verra, dans Timmermans, comment le degré de parenté plus ou moins éloigné des composants d'un mélange se traduit par une déformation progressive de la courbe de congélation.

Parmi les « analogues » de Timmermans, il faut distinguer les homologues et les polysubstitués. Les homologues sont les termes d'une même série homologue, exemples : mélange de bromure d'éthyle et de bromure de propyle normal; mélanges de

carbures aliphatiques à poids moléculaires assez voisins, mélange benzène-toluène, etc. La solution peut aussi être idéale, même si les composants sont anormaux, exemple : mélange méthanol-éthanol.

Les polysubstitués donnent des mélanges des types suivants : toluène + xylènes; chloroforme + CCl_4. On peut même considérer le benzène, le naphtalène, le diphényle, comme appartenant à ce groupe. Ils donnent deux à deux des mélanges idéaux.

Il est bien entendu que, pour juger de l'idéalité d'un mélange, il faut un critère pratique. Le critérium sûr est la marche des pressions de vapeur partielles (ou des fugacités) en fonction de la concentration. Mais on n'a pas mesuré ces pressions de vapeur pour tous les mélanges. On a plutôt en sa possession la pression de vapeur totale du mélange; elle doit varier linéairement en fonction de la fraction molaire. La réciproque n'est pas forcément vraie. En effet, si les constituants montrent tous deux une déviation de même sens, la courbe de la pression totale est concave ou convexe par rapport à la droite de Raoult. Mais nous avons vu un cas (pyridine-eau) où les déviations sont de sens inverse; elles ne se compensent pas dans ce cas et la courbe de pression totale possède un maximum; mais on peut imaginer des cas de compensation approximative.

On a cherché cependant à classer les mélanges en idéaux (ou presque idéaux), en mélanges à déviation + et déviations — de la pression totale. On a mis, en même temps en parallèle, diverses propriétés des mélanges : variation de volume pendant le mélange, chaleur dégagée (ou température atteinte), variation de la chaleur spécifique molaire moyenne, etc. Le Tableau I suivant est relatif à divers mélanges des trois catégories; les nombres se rapportent à la proportion $x_1 = x_2 = 0{,}5$. ΔT est la variation de T pendant le mélange; Q_M est la chaleur dégagée par mole; $\Delta P = 100.\left(\dfrac{P - \frac{p_1+p_2}{2}}{P}\right)$, de même pour les autres quantités notées en pour 100.

Tableau I.

		T.	ΔP (%).	ΔV (%).	Q_M (cal/g).	ΔT.	ΔC_p moy. (%).
I. Idéaux.	C_6H_5Br—C_6H_5Cl	142	0	0	0	0	–
	C_6H_6—Éther	–	0	—0,6	0	–	+ 5
	C_6H_6—$C_2H_4Cl_2$	50	0	+0,34	—0,1	— 0,35	0
	Méthanol—Éthanol	–	— 0,8	+0,05	+0,09	–	–
	Acétate de méthyle—Acétate d'éthyle	20	— 2? + 1	—0,05	—0,21	— ε	–
	C_6H_6—$CHCl_3$	20	— 0,6	–	+0,79	–	+ 5
	C_6H_6—Toluène	40	+ 9	+0,16	–	— 0,45	–
II. $P < \frac{p_1+p_2}{2}$.	$CHCl_3$—Éther	33	—12	—1,5	+6,34	+16,5	+15
	$CHCl_3$—Acétone	35	—24	—0,23	+5,56	+12,4	+20
III. $P > \frac{p_1+p_2}{2}$.	CS_2—Acétone	35	+35	+1,6	—5,0	— 9,85	–
	CS_2—Méthylal	35	+22	+1,3	—3,1	— 6,5	–
	C_6H_6—Éthanol	–	+60	—0,01	–	— 3,8	–
	C_6H_6—Méthanol	–	+69	—0,14	—2,4	–	–
	C_6H_6—$C_6H_5NO_2$	–	–	–	—3,0	–	—17

On trouve des tableaux de ce genre dans Young [2], Eucken [3], Hildebrand [4].

Ce tableau donne l'impression qu'un ΔP positif est généralement accompagné d'un ΔV positif, d'un Q négatif, d'un ΔC négatif; le contraire se produirait pour un ΔP négatif. Y a-t-il à ces faits des raisons théoriques ?

B. **Critères théoriques**. — *a*. Chaleur de mélange. — La formule (14, Exp. I) s'applique à l'activité. On peut en effet écrire

$$\frac{d \ln f_2}{dT} = \frac{(H_2^0 - \overline{H}_2)}{RT^2}$$

et

$$d \ln f_2^0 = \frac{H_2^0}{RT^2}.$$

D'où, par différence,

$$\frac{d \ln a_2}{dT} = -\frac{JQ}{RT^2}, \tag{1}$$

où Q est la chaleur absorbée quand une mole du

liquide pur n° 2 est ajoutée à une grande quantité de solution.

Si la loi de Raoult s'applique à toute température, $a_2 = x_2$ est indépendant de T, donc $Q = 0$. Il n'y a aucun dégagement de chaleur quand on mélange le composant n° 2 liquide avec une solution quelconque. S'il s'agit d'un solide qui est ajouté à la solution, Q est la chaleur de fusion (sauf une faible correction tenant à sa variation avec T).

On peut d'ailleurs avoir $Q = 0$ pour certaines concentrations sans que la solution soit idéale. Par exemple, le mélange chloroforme-alcool [1] possède une courbe de chaleur de mélange qui montre un maximum et un minimum (+ 160 et — 120 resp.); on a $Q = 0$ pour $x = 0{,}4$ environ en alcool. La réciproque de la proposition soulignée n'est donc pas forcément exacte. En fait, il faut étudier, non le seul mélange $x = 0{,}5$, mais tout le domaine de concentration.

Si T augmente, les déviations de la loi de Raoult diminuent en valeur absolue. Soit une déviation positive; $a_2 > x_2$; a_2 diminue quand T augmente; donc, d'après (1)

$$Q > 0.$$

Une déviation positive est donc, en général, accompagnée d'une absorption de chaleur pendant le mélange et inversement. C'est bien le sens des Q et ΔT dans le Tableau I.

Kawakami [5] a mesuré les chaleurs de mélange de métaux fondus. Il trouve une absorption de chaleur avec les couples suivants : K-Na, Hg-Sn, Sn-Cd, Sn-Pb, Cd-Pb, Sn-Zn, Bi-Zn, Cd-Zn, Pb-Zn; pour ces couples, il n'est pas douteux qu'il n'existe pas de composé en solution. Au contraire, il trouve un fort dégagement de chaleur avec les couples Hg-K, Hg-Na, Zn-Sb, Cd-Mg pour lesquels il existe de tels composés. Pour les couples Bi-Cd, Bi-Sn et surtout Bi-Pb il y a aussi dégagement de chaleur sans que l'on connaisse de composé en solution. Cela prouve probablement que la loi de Raoult ne s'applique pas toujours dans tous ces cas.

b. Variation de volume pendant le mélange. — ΔV peut être mis en relation avec la variation de l'activité avec la pression. La formule (13, Exp. I) donne, en activité,

$$\frac{d \ln a}{dp} = \frac{(v - \bar{v})}{RT}, \qquad (2)$$

où v est le volume molaire en solution, v le volume molaire à l'état pur.

Si la loi de Raoult s'applique à toute pression, $v - \bar{v} = 0$ puisque a est constant et indépendant de p. Comme cette relation s'applique aux deux composants, on a toujours $V = n_1 v_1 + n_2 v_2$, c'est-à-dire *$\Delta V = 0$ pour tout mélange.*

La réciproque de cette proposition n'est pas nécessairement vraie.

Pour trouver des résultats analogues à ceux qui relient Q aux déviations de la loi de Raoult, il faudrait savoir comment ces déviations varient avec la pression. On ne peut rien dire de général à ce sujet. Nous allons étudier l'effet de la pression sur la solubilité mutuelle des liquides dans le but de résoudre cette question dans un cas particulier.

Effet de la pression sur la solubilité mutuelle des liquides. — Deux phases liquides sont en présence, où le composant n° 1 possède deux fugacités f_1 et f'_1; à l'équilibre, $f_1 = f'_1$. Quand p varie, le nouvel équilibre exige

$$df_1 = df'_1. \qquad (3)$$

Dans ce cas, la composition des deux phases change avec la pression. On aura

$$\frac{d \ln f_1}{dp} = \left(\frac{d \ln f_1}{d \ln x_1}\right)_p \frac{d \ln x_1}{dp} + \left(\frac{d \ln f_1}{dp}\right)_x \qquad (4)$$

et une équation analogue pour f'_1.

La condition (3) s'écrit

$$\frac{d \ln f_1}{dp} = \frac{d \ln f'_1}{dp},$$

et les deux équations (4) deviennent alors

$$\left(\frac{d \ln f_1}{d \ln x_1}\right)_p \frac{d \ln x_1}{dp} + \left(\frac{d \ln f_1}{dp}\right)_x = \left(\frac{d \ln f'_1}{d \ln x'_1}\right)_p \frac{d \ln x'_1}{dp} + \left(\frac{d \ln f'_1}{dp}\right)_{x'}. \qquad (5)$$

Comme ci-dessus

$$\left(\frac{d \ln f_1}{dp}\right)_x = \frac{\bar{v}_1}{RT}$$

et

$$\left(\frac{d \ln f'_1}{dp}\right)_x = \frac{\bar{v}'_1}{RT}.$$

L'équation (5) se simplifie quand la courbe de solubilité est symétrique. La formule de Duhem-Margules s'écrit

$$\frac{d \ln f_1}{dx_1} = \frac{d \ln f_2}{dx_2}.$$

Si le système est symétrique, on a

$$\frac{d(\ln f_2)}{d(\ln x_2)} = \frac{d(\ln f'_1)}{d(\ln x'_1)}.$$

Donc,

$$\left(\frac{d \ln f_1}{d \ln x_1}\right)_p = \left(\frac{d \ln f'_1}{d \ln x'_1}\right)_p,$$

(5) devient donc

$$\left(\frac{d \ln f_1}{d \ln x_1}\right)_p \frac{d \ln \frac{x_1}{x'_1}}{dp} = \frac{\bar{v}'_1 - \bar{v}_1}{RT}. \qquad (6)$$

Si les valeurs accentuées se rapportent à la phase pauvre en n° 1, on a $x_1 > x'_1$. D'autre part, *si l'on suppose que le volume molaire du n° 1*

augmente par dilution, on a $\overline{v'_1} > \overline{v_1}$. Les deux membres de (6) sont donc positifs. Mais

$$\left(\frac{\mathrm{d}\ln f_1}{\mathrm{d}x_1}\right)_p > 0.$$

Donc

$$\frac{\mathrm{d}\ln\left(\frac{x_1}{x'_1}\right)}{\mathrm{d}p} > 0$$

et $\frac{x_1}{x'_1}$ augmente avec p; *la solubilité mutuelle des liquides diminue quand la pression augmente.*

La première condition soulignée correspond à un ΔV positif dans le mélange des deux liquides purs. Dans le cas où nos hypothèses s'appliquent (symétrie et $\Delta V > 0$), on peut donc conclure que le mélange devient de moins en moins idéal au fur et à mesure que p augmente. On peut alors calquer ce qui suit sur la fin du paragraphe relatif à la chaleur de mélange.

Dans la formule (13, Exp. I), $\overline{v} - v > 0$, donc $\left(\frac{\mathrm{d}\ln a}{\mathrm{d}p}\right) > 0$. Quand p augmente, a augmente, c'est-à-dire s'éloigne de x. Une déviation positive de Raoult est donc, dans nos hypothèses, accompagnée d'une augmentation de volume. Si l'on se reporte au Tableau I, on voit que cette règle est suivie, en général. C'est une des raisons qui font que Hildebrand [4] attribue une importance particulière aux prévisions basées sur le ΔV. Des exceptions à cette règle peuvent se présenter quand, soit la fugacité, soit le volume molaire partiel, varient d'une façon moins ordinaire.

Nous avons exposé (Exp. I), à propos du mélange IC_2H_5—$CH_3COOC_2H_5$ le calcul des $\overline{v_1}$ et des $\overline{v_2}$; les courbes $\Delta\overline{v_1} = f(x_2)$, $\Delta\overline{v_2} = f(x_1)$ ont une allure parabolique assez analogue à celles des courbes

$$\log\gamma = f(x).$$

Hildebrand trouve, pour le mélange CS_2—$CH_2(OCH_3)_2$ que l'on peut écrire

$$\log\gamma_1 = K(\overline{v_1} - v_1^0) \qquad \text{avec} \quad K = 0{,}165.$$

Dans ce cas, il y aurait parallélisme quantitatif entre le ΔV et le coefficient d'activité, c'est-à-dire la déviation aux lois de Raoult.

c. Influence des volumes molaires. — Nous avons vu (Exp. I) que l'expression de la loi de Raoult, avec la concentration en volume, supposait l'égalité des volumes molaires des composants. Guggenheim [6] a cherché quelle est l'influence des volumes molaires des deux composants sur le comportement de leurs mélanges. La variation de l'énergie libre pendant le mélange s'écrit, en général

$$F - n_1F_1^0 - n_2F_2^0 = RT\left[n_1\ln\frac{n_1}{n_1+n_2} + n_2\ln\frac{n_2}{n_1+n_2} + \Phi(T, P, n_1, n_2)\right].$$

Dans le cas où $\Delta V = 0$ et $Q = 0$, Φ est respectivement indépendant de p et de T; de plus, Φ doit être homogène et du premier degré en n_1 et n_2. Avec des hypothèses simples sur la forme de $\Phi(n_1n_2)$, on calcule les pressions partielles par des équations du type

$$p_1 = p_1^0\,\frac{n_1}{n_1+n_2}\,e^{-\frac{\partial\Phi}{\partial n_1}}, \tag{7}$$

et, finalement, l'auteur obtient les pressions de vapeur partielles en fonction des (x) et des volumes molaires. Il retrouve les formules de Raoult avec un facteur d'activité calculable. La loi de Raoult s'applique à 1 pour 100 près quand les volumes molaires diffèrent de 25 pour 100.

d. Recherches de Hildebrand sur les substances qui suivent la loi de Raoult a toute température et a toute pression [7]. — Elles attirent l'attention sur le quotient différentiel $\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_v$. On démontre que si le mélange des deux substances suit la loi de Raoult à toute température et à toute pression, le coefficient est nécessairement le même pour les deux liquides. On sait que ce quotient n'est autre que le quotient $\frac{\alpha}{\beta}$ du coefficient de dilatation par le coefficient de compressibilité isotherme.

Hildebrand pense que, si des déviations existent, elles sont en relation avec $\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_1 - \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_2$. La question est, en réalité, plus compliquée; on peut démontrer que la différence des volumes molaires et la température interviennent aussi.

CHAPITRE II.

Recherche des raisons de l'écart à l'idéalité.

A. **Quelques travaux anciens**. — Un certain nombre d'auteurs ont déjà essayé de prévoir l'écart à l'idéalité d'un mélange à partir de l'écart des deux valeurs d'une même propriété des composants purs. La tentative la plus ancienne dans ce sens est due à Rothmund [8] qui utilise, dans ce but, *la constante diélectrique*. Il range les diverses fonctions de la chimie organique par ordre décroissant des C.D.; la « série de Rothmund » va ainsi des acides gras, par les nitriles et cétones, aux paraffines. En principe, deux corps voisins dans la liste donnent un mélange idéal, deux corps éloignés un mélange non idéal. Il est de fait que les corps à faible C. D. sont généralement « normaux » et qu'ils fournissent des mélanges à peu près idéaux; il en est de même des corps à grande C. D. mélangés entre eux (alcools). De même CS_2 ($\varepsilon = 2{,}65$) fournit des mélanges non idéaux avec les alcools ($\varepsilon > 30$), avec l'aniline ($\varepsilon = 7$), avec l'hexane ($\varepsilon = 2$). Mais la liste ne vaut que pour les

membres inférieurs d'une série homologue, la C. D. diminuant considérablement quand le P. M. augmente : méthanol ($\varepsilon = 35$), alcool octylique ($\varepsilon = 3{,}5$) et cependant deux membres éloignés d'une même série peuvent donner un mélange idéal. Le critère de Rothmund est donc qualitatif et souvent en défaut; nous verrons ce que son idée est devenue avec les molécules polaires.

D'autres auteurs ont appelé l'attention sur *la pression interne*. La relation entre les écarts et la pression interne se présente qualitativement de la façon suivante :

1° Supposons que les attractions moléculaires (AA), (BB), (AB) soient égales, B peut remplacer A dans n'importe quelle proportion; il n'y aura ni ΔV ni Q; les pressions partielles seront dans les rapports molaires. C'est le raisonnement qualitatif déjà fait pour prévoir la loi de Raoult.

2° Supposons ensuite les attractions (AB) supérieures à (AA) et (BB); dans le mélange, il y aura diminution de l'énergie potentielle, donc apparition de chaleur et diminution de volume; en même temps, les pressions partielles seront plus faibles, à cause des attractions plus fortes dans le liquide. Quand on élèvera la température du système, il faudra fournir un travail interne plus grand que dans chaque corps pur contre l'attraction, d'où le ΔC_p positif. Certains auteurs remplacent la supposition de forces attractives (AB) importantes par la formation d'une combinaison instable AB (*voir* plus loin).

3° Si, au contraire, soit (AA), soit (BB) est supérieure à (AB), l'énergie potentielle augmente dans la formation du mélange. D'où les conclusions contraires aux précédentes pour ΔV, Q, ΔP. Pour le ΔC_p, l'un des composants, à cause de sa forte pression interne, possède une chaleur spécifique anormale. C'est le cas du nitrobenzène dans son mélange avec le benzène. Cette anomalie s'atténue dans le mélange. Certains auteurs admettent aussi ici une explication « chimique », celle d'une association du composant à forte attraction.

En résumé, les déviations de la loi de Raoult seraient explicables par les différences entre les pressions internes des deux composants ou entre celles-ci et celle de leur mélange.

C'est Walden [9] qui semble avoir nettement mis en parallèle, pour la première fois, les P. I. et la solubilité mutuelle; plus les P. I. sont voisines, plus la solubilité mutuelle doit être grande. Walden est revenu plusieurs fois sur cette question; il attribue par exemple les singularités du pouvoir rotatoire des esters tartriques en solution à des influences des P. I. des solvants.

Théorie de van Laar [10]. — Elle dérive de la théorie générale des mélanges de Van der Waals. On sait que celui-ci considère un mélange donné comme un individu auquel son équation est applicable. Pour un mélange binaire, de titre x en n° 2, on peut poser, d'après Van der Waals et Lorentz,

$$a_x = a_1(1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_2x^2,$$
$$b_x = b_1(1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_2x^2.$$

Lorentz a montré qu'on pouvait calculer b_{12} par l'expression

$$b_{12} = \left[\frac{\sqrt[3]{b_1}+\sqrt[3]{b_2}}{2}\right]^3.$$

Mais a_{12} n'est pas calculable; on peut montrer qu'il est positif et généralement inférieur à la moyenne arithmétique des (a). Une hypothèse de D. Berthelot [12] admet que $a_{12} = \sqrt{a_1a_2}$. Cette relation assez arbitraire simplifie beaucoup les calculs; van Laar l'adopte. Il calcule la chaleur de mélange et trouve

$$W = \frac{x(1-x)\alpha}{(1+r)(1+rx)}, \tag{8}$$

où il pose

$$\alpha = \frac{(b_2\sqrt{a_1} - b_1\sqrt{a_2})^2}{b_1^3} \quad \text{et} \quad r = \frac{b_2 - b_1}{b_1}.$$

A partir de (8), on peut calculer les chaleurs différentielles $\frac{\partial W}{\partial x}$ et $\frac{\partial W}{\partial(1-x)}$ respectivement égales à

$$W_1 = \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2}, \qquad W_2 = \frac{\alpha(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}. \tag{9}$$

On trouvera, dans le livre de Kremann [11], la liste des valeurs de a et b utilisées et les vérifications. La concordance est assez bonne avec l'expérience; on trouve, non seulement le signe de W, mais souvent la marche des (W) avec x.

Van Laar évalue ensuite les pressions partielles des composants sous une forme qui dérive de l'équation de Duhem-Margules. On trouve

$$p_1 = p_1^0(1-x)\,e^{\frac{W_1}{RT}}, \qquad p_2 = p_2^0\,x\,e^{\frac{W_2}{RT}}. \tag{10}$$

Ces équations permettent de tirer les coefficients d'activité. On remarquera l'analogie des formules (10) avec les formules (7) de Guggenheim.

Van Laar donne également l'équation de la courbe de congélation; il trouve

$$\ln(1-x) = -\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right) - \frac{\alpha x^2}{RT(1+rx)^2}. \tag{11}$$

La formule corrige celle de Schröder-Le Chatelier; elle rend compte par exemple de la courbe Hg-Sn sur un intervalle de 250°. On ne peut nier qu'un tel succès soit impressionnant, malgré le caractère semi-empirique de la théorie. Nous parlerons plus loin de la théorie de Hildebrand qui attribue également l'écart à l'idéalité aux différences de pression interne des composants; elle est plutôt plus simple que celle de Van Laar puisque les covolumes n'y jouent aucun rôle.

Théories de Dolezalek [13]. — Elles introduisent aussi les intéractions entre molécules A et B, mais avec formation ou dissociation de molécules. Elles supposent, en effet, l'existence en solution, à côté des deux espèces pures, d'un troisième constituant, combinaison ou corps associé. Les lois des solutions idéales sont supposées s'appliquer, compte tenu de la présence du 3e constituant. C'est pourquoi Timmermans appelle « solutions quasi idéales » les mélanges selon Dolezalek.

a. Explication des déviations négatives. — On admet qu'elles sont dues à ce que les deux composants de la solution se combinent. Qualitativement, il disparaît un certain nombre de molécules des deux composants dans la combinaison, d'où la baisse des pressions de vapeur. Généralement, la combinaison sera incomplète et le composé sera en équilibre avec ses composants. Nous traiterons seulement le cas où la combinaison a lieu dans la proportion 1 : 1 et nous emploierons la notation des activités.

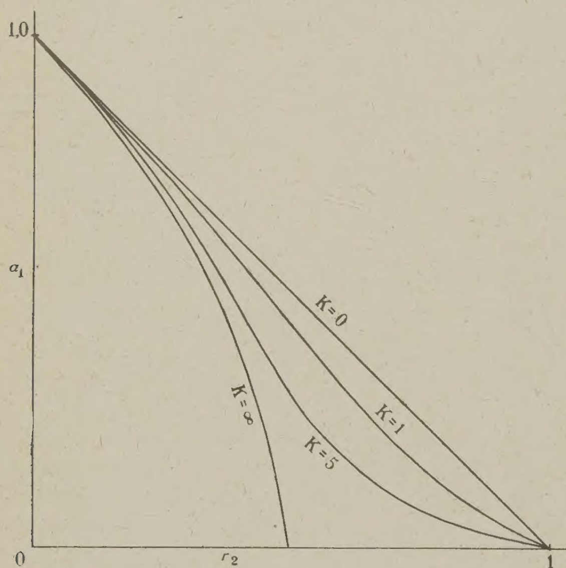
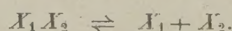


Fig. 1.

La réaction équilibrée est



$$X_1X_2 \rightleftharpoons X_1 + X_2.$$

On mélange n_1 et n_2 moles respectivement des deux produits; x moles du composé se forment, il reste en présence $n_1 - x$, $n_2 - x$ moles des composants. Si a_1, a_2, a_3 sont respectivement les activités de X_1, X_2 et X_1X_2, la loi d'action de masses donne

$$a_3 = K a_1 a_2. \qquad (12)$$

Dolezalek suppose que chaque espèce moléculaire pure obéit à la loi de Raoult. Pour écrire cette loi, nous évaluons les fractions molaires. Le nombre total des moles en solution est

$$n_1 - x + n_2 - x + x = n_1 + n_2 - x.$$

On a donc

$$a_1 = \frac{(n_1 - x)}{(n_1 + n_2 - x)}, \quad a_2 = \ldots, \quad a_3 = \frac{x}{(n_1 + n_2 - x)}. \qquad (13)$$

En portant dans (12), on obtient

$$\frac{x(n_1 + n_2 - x)}{(n_1 - x)(n_2 - x)} = K. \qquad (14)$$

En éliminant x entre (13) et (14), on a

$$n_1 K a_1^2 + [(n_1 + n_2) - K(n_1 - n_2)]\, a_1 - n_1 = 0, \qquad (15)$$

ou, en posant $\frac{n_2}{n_1} = r_2$,

$$K a_1^2 + [(1 + r_2) - K(1 - r_2)]\, a_1 - 1 = 0. \qquad (16)$$

D'où l'on tire $a_1 = \frac{f_1}{f_1^0}$ ou sensiblement $\frac{p_1}{p_1^0}$. On peut ainsi calculer p_1 pour chaque valeur du rapport r_2. Calcul analogue pour a_2 et p_2.

Il faut essayer différentes valeurs de K. La valeur $K = 0$ correspond à

$$a_1 = \frac{1}{(1 + r_2)} = \frac{n_1}{(n_1 + n_2)},$$

c'est-à-dire à la loi de Raoult, ce qui est correct puisque, dans ce cas, il n'y a pas combinaison. La valeur $K = \infty$ correspond au contraire à une combinaison complète; dans ce cas, $a_1 = 1 - r_2$. La figure 1 représente différentes formes de courbes obtenues pour a_1 avec différentes valeurs de K; ces courbes sont bien toutes au-dessous de la droite de Raoult. Dolezalek a appliqué les formules obtenues au mélange acétone-chloroforme. Le Tableau II donne les pressions calculées et les pressions mesurées, celles-ci extraites du travail de Zawidski [14]. L'indice 1 désigne l'acétone, l'indice 2 le chloroforme. La concordance est bonne; elle est obtenue pour $K = 1,25$.

Des concordances du même ordre ont été obtenues par Dolezalek et Schulze [15] en calculant les pressions totales $p_1^0 a_1 + p_2^0 a_2$ pour le mélange chloroforme + éther à 33°. Hildebrand, Foster et Beebe [16] ont expliqué de même l'activité du mercure dans les amalgames de Cd à 322° en admettant la formation d'un composé CdHg.

Dans les exemples précédents, l'hypothèse d'un composé 1 : 1 cadre avec les faits.

Pour expliquer l'activité de Hg dans les amalgames de Tl, Hildebrand et Eastman [17] ont dû admettre la formation d'un composé du type $X_1X_2^2$. On établira facilement la formule (17), qui s'applique dans ce cas

$$a_1(1 - r_2)^3 - K[a_1(1 + r_2) - 1]\,[2 - r_2 - 2a_1]^2 = 0; \qquad (17)$$

(17) permet le calcul de a_1 si l'on se donne K. Toutes

les formules précédentes se simplifient beaucoup, soit en solution étendue, soit si l'on suppose (Timmermans) que la combinaison est complète pour les faibles proportions d'un composant

TABLEAU II.

r_2.	p_1 observé.	p_1 calculé.	p_2 observé.	p_2 calculé.
0,000	345	345(*)	0	0
0,064	323	323	9	8
0,225	276	274	32	30
0,357	241	241	50	47
0,566	200	198	73	73
0,736	174	170	89	92
1,035	138	134	115	120
1,390	109	106	140	147
1,962	79	78	170	177
4,060	38	38	224	229
11,15	13	14	266	268
	0	0	293	293(*)

(*) Admis.

Les concordances précédentes sont suffisantes pour qu'on puisse admettre que, au moins d'une façon formelle, les déviations négatives se représentent bien en admettant la formation de composés. Même quand la concordance est bonne, il n'est pas sûr que la réalité ne soit pas un peu différente. Par exemple, Dolezalek a beaucoup étudié le mélange chloroforme-éther; Smits a montré que ce mélange donne plusieurs composés, dont en particulier le composé 1 : 1.

b. Explication des déviations positives. — Pour rendre compte des déviations positives, Dolezalek imagine que l'un des composants est « associé » à l'état pur; le degré d'association diminue quand on dilue ce composant avec l'autre, des molécules doubles donnant par exemple des molécules simples, d'où le relèvement de la pression de vapeur.

Quantitativement, soit X_1 le composant non associé (n_1 moles); X_2 figure d'abord à l'état de molécules simples ($n_2 - 2x$) et ensuite de molécules doubles (x). On admet que chacune des espèces suit la loi de Raoult et que la loi d'action de masses s'applique à l'équilibre $2X_2 \rightleftharpoons (X_2)^2$. On a donc d'abord

$$a''_2 = K a'^2_2 \qquad (18)$$

(l'indice $''$ pour les molécules doubles, l'indice $'$ pour les molécules simples).

Le nombre total de moles est $n_1 + n_2 - x$, d'où les équations

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= \frac{n_1}{(n_1+n_2-x)}, \qquad a'_2 = \frac{(n_2-2x)}{(n_1+n_2-x)}, \\ a''_2 &= \frac{x}{(n_1+n_2-x)}. \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

De (18) on tire alors

$$x(n_1+n_2-x) = K(n_2-2x)^2. \qquad (20)$$

Posant de nouveau $r_2 = \frac{n_2}{n_1}$, on a, par exemple,

$$K(r_2+2)^2 a_1^2 - a_1 \times [1 + r_2 + 4K(2+r_2)] + 4K + 1 = 0. \qquad (21)$$

D'où l'on tire $a_1 = \frac{f_1}{f_1^0}$ ou sensiblement $\frac{p_1}{p_1^0}$. On peut donc calculer par (21), K étant donné, pour chaque valeur de r_2, la valeur de p_1, pression partielle du n° 1.

Une petite difficulté se présente pour $a'_2 = \frac{f'_2}{f'^0_2}$ ou à peu près $\frac{p'_2}{p'^0_2}$; p'^0_2 n'est pas la pression de vapeur p'^0_2 de X_2 pur, puisque celui-ci renferme des molécules doubles, mais celle d'un liquide qui serait composé de molécules simples X_2. On trouve, pour a'_2, une équation analogue à (21); si l'on y fait $r_2 = \infty (n_1 = 0)$, on obtient l'activité a'^0_2 des molécules simples dans X_2 pur, c'est-à-dire $\frac{p_2^0}{p'^0_2}$. On trouve ainsi $\frac{p_2^0}{p'^0_2} = \frac{k+\sqrt{k}}{2\sqrt{k}}$, en posant $k = 4K + 1$. On peut ainsi évaluer p'_2 en fonction de p_2^0 et calculer la pression partielle du deuxième composant.

TABLEAU III.

$X_{2(CCl_4)}$.	p_1 observé.	p_1 calculé.	p_2 observé.	p_2 calculé.
0,000	268,0	268,0	0	0
0,0507	253,4	254,5	18,6	19,1
0,1170	237,1	237,3	40,5	40,6
0.1758	221,8	222,1	59,7	59,9
0,2515	202,5	202,8	82,9	84,0
0,3953	165,8	166,3	128,7	128,1
0,5600	124,6	123,8	176,5	176,5
0,6755	93,4	93,1	211,8	211,0
0,7652	68,3	68,5	238,5	237,4
1,000	0	0	308,0	308,0

Il faut toujours essayer diverses valeurs de K, de zéro à l'infini. On trouve effectivement des déviations positives pour les deux composants. Le Tableau III donne un exemple pour le mélange C_6H_6—CCl_4 à 50°; $K = 0,207$.

Ici la concordance est bonne. Mais l'expérience a

montré que les valeurs de K doivent être souvent très grandes pour rendre compte de faibles déviations. Pour le système CS_2—$(CH_3)_2CO$, il est impossible de rendre compte de la grande déviation par ce procédé. On a évidemment essayé d'imaginer une association des deux composants, d'employer souvent des molécules triples sans grand succès.

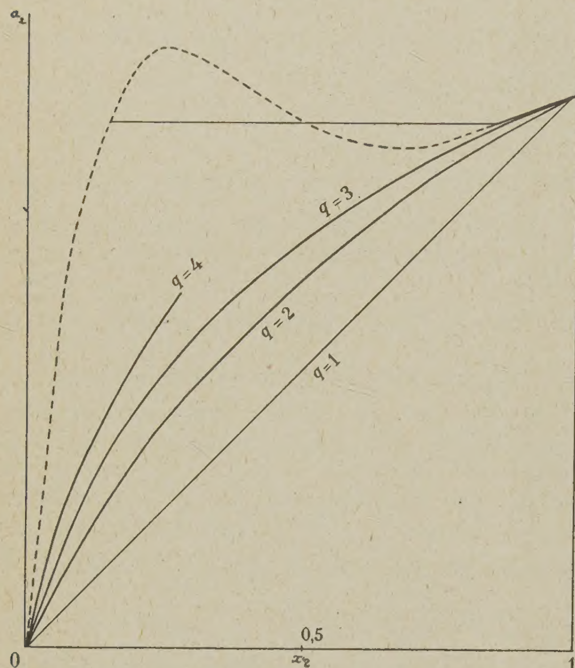


Fig. 2.

Un certain nombre d'auteurs ont présenté des critiques de cette deuxième théorie de Dolezalek. Nous avons déjà signalé plus haut que la formation de deux phases liquides était une indication de fortes déviations de la loi de Raoult. Hildebrand et Keyes [18] ont étudié à ce point de vue le mélange aniline-hexane, qui possède une T. C. S. supérieure. Sur la figure 2, la courbe pointillée est reprise dans la figure 8 de l'exposé II de cette série; la droite horizontale est celle fournie par l'expérience.

Il est naturel de supposer que l'aniline est seule associée sous la forme $(C_6H_5NH_2)$. Si l'association, est complète, pour une molécule d'aniline, il y a $\frac{1}{q}$ molécules complexes et r_2 molécules d'hexane. La fraction molaire de l'hexane, donc son activité est donnée par

$$a_2 = \frac{r_2}{r_2 + \frac{1}{q}}. \tag{22}$$

Les courbes en trait plein marquées $q = 1, 2, \ldots$ représentent les valeurs de a_2 calculées par (22); on voit qu'il faudrait supposer des valeurs de q invraisemblables pour rendre compte de l'allure de la courbe expérimentale, et encore l'association n'est sûrement pas complète. Devant ces difficultés et d'autres du même genre, Dolezalek et Schulze ont été amenés à supposer des polymérisations telles que celle de Cl_4Sn dans le mélange Cl_4Sn—C_6H_6, ou celle de l'argon dans le mélange avec l'azote, suppositions en contradiction manifeste avec ce qu'on sait par ailleurs de ces molécules. Les hypothèses en question ont beaucoup nui à la réputation des théories de Dolezalek; de là à conclure qu'elles n'ont pas de valeur, il y a un pas très sérieux. Il suffit, pour les réconcilier avec l'expérience, d'admettre qu'il y a réellement des mélanges non idéaux, auxquels la loi de Raoult n'est pas applicable, au moins à toute concentration.

Rappelons encore une fois que, dans de tels mélanges, on ne peut tirer aucune conclusion de la cryoscopie ou de l'ébullioscopie au point de vue de la grandeur moléculaire des composants. Comme nous l'avons vu (Exp. II), on obtient ainsi l'activité et l'activité n'est pas reliée aux mesures cryoscopiques par les formules simplistes des pseudo-physicochimistes. Il est arrivé souvent que, en employant la formule $\Theta = K\frac{p}{M}$, qui n'est exacte qu'à la limite, on a calculé des P. M. faux. Où l'erreur s'aggrave, c'est quand on fait la mesure pour plusieurs valeurs de p, en prenant la moyenne. Si le P. M. obtenu est plus grand que le P. M. normal, on conclut froidement que le corps dissous est associé; nous venons de voir que l'association du solvant donnerait le même résultat. L'erreur commise ainsi provient de la loi de van t'Hoff, où le solvant n'intervient pas. Nous renvoyons à l'exposé récent de Y. Doucet [19] pour le retour aux saines doctrines de Raoult. Nous reverrons d'ailleurs plus tard les associations dans les liquides et nous montrerons que Dolezalek fut réellement un précurseur.

B. **Théorie de Hildebrand.** — Hildebrand attribue les déviations de la loi de Raoult à des différences de pression interne entre les deux composants, ou entre eux et leur mélange.

Hildebrand et Wood [20] ont développé ce point de vue en cherchant à obtenir des formules quantitatives, par le calcul de l'énergie potentielle mutuelle de toutes les molécules du mélange. Le calcul introduit la fonction de répartition $W(r)$ des molécules d'un liquide autour d'une molécule centrale; dans une pellicule de rayon r et d'épaisseur dr, il y a $4\pi r^2 \frac{N}{V} W\,dr$ molécules (N molécules dans le volume molaire v). $W(r)$ se déduit des mesures aux rayons X [21]. Le calcul est d'abord entrepris pour le cas de deux *composants de volumes molaires identiques.*

COMPOSANTS DE VOLUMES MOLAIRES IDENTIQUES. — 1° *Pour un liquide unique.* — Soient N molécules en tout dans le volume molaire v. Autour d'une molécule centrale, dans la pellicule déjà envisagée, il y a $4\pi r^2 \frac{N}{V} W \, dr$ molécules : il y aura donc N fois plus de paires de molécules dont les deux composants sont situés à la distance r, soit

$$2\pi \frac{N^2}{v} \int \varepsilon W r^2 \, dr.$$

ε est l'énergie potentielle de deux molécules situées à la distance r et, d'après London, on peut poser

$$\varepsilon = -\frac{K}{r^6},$$

il vient, pour l'énergie potentielle du liquide,

$$E_1^0 = -2\pi \frac{N^2}{v} K \int \frac{W}{r^4} \, dr \quad \text{par mole.} \qquad (23)$$

Quand on fournit cette énergie on sépare entièrement les molécules les unes des autres, c'est-à-dire qu'on vaporise le liquide sous la forme de gaz parfait.

2° *Pour un mélange.* — Soient deux espèces X_1 et X_2 mélangées à raison de n_1 et n_2 moles. Les paires peuvent être X_1X_1, X_1X_2, X_2X_2; leurs potentiels sont différents, soient ε_{11}, ε_{12}, ε_{22}. Les probabilités respectives des trois sortes de paires sont

$$\left(\frac{n_1}{n_1+n_2}\right)^2, \qquad \frac{2n_1 n_2}{(n_1+n_2)^2}, \qquad \left(\frac{n_2}{n_1+n_2}\right)^2.$$

En remarquant que le nombre total des molécules est $N(n_1 + n_2)$, on trouve, pour les énergies potentielles mutuelles des trois sortes de paires,

$$2\pi \frac{N^2}{v} \frac{n_1^2}{n_1+n_2} \int_0^\infty W_{11} \varepsilon_{11} r^2 \, dr,$$

$$4\pi \frac{N^2}{v} \frac{n_1 n_2}{n_1+n_2} \int W_{12} \varepsilon_{12} r^2 \, dr,$$

$$2\pi \frac{N^2}{v} \frac{n_2^2}{n_1+n_2} \int W_{22} \varepsilon_{22} r^2 \, dr.$$

v est par hypothèse le même pour les deux espèces; les W sont supposés également identiques.

La somme de ces trois expressions donne l'énergie potentielle totale E'. Pour avoir la part qui revient par mole au n° 1, il faut effectuer l'opération

$$\overline{E'_1} = \left(\frac{dE'}{dn_1}\right)_{n_2},$$

ce qui donne

$$\overline{E'_1} = 2\pi \frac{N^2}{v} \frac{1}{(n_1+n_2)^2} \times \left[(n_1^2 + 2n_1 n_2) \int_0^\infty W \varepsilon_{11} r^2 \, dr - n_2^2 \int W \varepsilon_{22} r^2 \, dr + 2n_2^2 \int W \varepsilon_{12} r^2 \, dr \right].$$

En posant $\varepsilon_{11} = -\frac{K_{11}}{r^6}$, etc., la variation d'énergie correspondant au passage d'une mole de X_1 du liquide pur au mélange est $E'_1 - E_1^0$. On trouve

$$\overline{E'_1} - E_1^0 = \frac{2\pi N^2 x_2^2}{v} (K_{11} + K_{22} - 2K_{12}) \int_0^\infty \frac{W}{r^4} \, dr.$$

On a souvent supposé, d'après D. Berthelot, que

$$K_{12} = (K_{11} K_{22})^{\frac{1}{2}}.$$

Dans ce cas,

$$K_{11} + K_{22} - 2K_{12} = (\sqrt{K_{11}} - \sqrt{K_{22}})^2.$$

D'autre part, d'après l'équation (23), pour un liquide pur, l'énergie de vaporisation du liquide n° 1 est

$$\Delta E_1^0 = \frac{2\pi N^2}{v} K_{11} \int W \varepsilon_{11} r^2 \, dr.$$

De cette équation et des analogues, on tire les intégrales qui peuvent être remplacées, ce qui donne

$$\overline{E'_1} - E_1^0 = (\sqrt{\Delta E_1^0} - \sqrt{\Delta E_2^0})\, x_2^2. \qquad (24)$$

Cette équation n'est qu'approchée, à cause des approximations faites; mais elle s'applique assez convenablement. Par exemple, I_2 et CS_2 ont sensiblement les mêmes volumes molaires à 25° : 59,0 et 60,7 respectivement. La solubilité de I_2 dans CS_2 permet de calculer $\Delta F = RT \ln \gamma_1$; on vérifie que cette expression est convenablement représentée par bx_2^2 et l'on calcule, pour b, la valeur 870 calories. D'autre part, les énergies de vaporisation sont respectivement 11 300 et 5 970 calories; la différence de leurs racines carrées est 840 calories.

COMPOSANTS DE VOLUMES MOLAIRES DIFFÉRENTS. — Le calcul est plus compliqué. On a en tout en solution $(n_1 + n_2)N$ molécules dont chacune peut jouer le rôle de molécule centrale.

Dans la pellicule de volume dV autour d'une molécule n° 1, il y a $W_{11}\frac{dV}{V}$ molécules, soit

$$\frac{1}{2} n_1^2 N^2 W_{11} \frac{dV}{V}$$

paires (11) à la distance r dans toute la solution. Leur potentiel est

$$\frac{2\pi n_1^2 N^2}{V} \varepsilon_{11} W_{11} r^2 \, dr.$$

Pour tout le liquide, les paires (11) donnent

$$\frac{2\pi N^2 n_1^2}{V} \int_0^\infty \varepsilon_{11} W_{11} r^2 \, dr.$$

Expression analogue pour les paires (22).

Pour les paires (12) et (21), le nombre est le

même, et l'on aura

$$\frac{4\pi n_1 n_2 N^2}{V}\int_0^\infty \varepsilon_{12} W_{12} r^2 \, dr.$$

La somme de ces trois expressions donne l'énergie potentielle totale E'.

On peut remarquer d'abord que W_{11} ne doit pas différer beaucoup dans le mélange de sa valeur pour le n° 1 pur. La position du 1er maximum de la courbe de W dépend uniquement de la somme des rayons de deux molécules n° 1; pour le 2e maximum, il peut arriver qu'une molécule n° 2 de taille différente se glisse entre deux molécules n° 1. Toutefois, l'aire comprise sous la courbe de W dépend surtout du 1er maximum. On supposera donc que W_{11} et W_{22} dans ce nouveau calcul sont les mêmes que pour les corps purs.

On obtiendra ainsi l'équation

$$E' = \frac{2\pi N^2}{V}\left[n_1^2 \int_{11} + n_2^2 \int_{22} + 2 n_1 n_2 \int_{12}\right],$$

en posant, pour abréger,

$$\int_{11} = \int_0^\infty \varepsilon_{11} W_{11} r^2 \, dr$$

et les autres analogues.

La différenciation comme plus haut donne

$$\overline{E'_1} - E_1^0 = 2\pi N^2 \left(\frac{n_2 v_2}{n_1 v_1 + n_2 v_2}\right)^2 v_1 \times \left[\frac{2}{v_1 v_2}\int_{12} - \frac{1}{v_1^2}\int_{11} - \frac{1}{v_2^2}\int_{22}\right]. \quad (25)$$

Comme les éléments des intégrales sont mal connus, Hildebrand fait des approximations : 1° il admet que ε est composé du seul potentiel d'attraction de London, de la forme $-\frac{k}{r^6}$; 2° par analogie avec l'hypothèse de D. Berthelot, on posera

$$\int_{12} = \left[\int_{11}\int_{22}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Hildebrand montre que les deux relations sont exactes à peu près en même temps. D'où la formule approchée, en tenant compte de (23),

$$\overline{E'_1} - E_1^0 = \left(\frac{n_2 v_2}{n_1 v_1 + n_2 v_2}\right)^2 v_1 \left[\left(\frac{\Delta E_1^0}{v_1}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta E_2^0}{v_2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2. \quad (25')$$

Cette formule a déjà été tirée par van Laar de l'équation de van der Waals [22]. Hildebrand pose ensuite

$$\varphi_1 = \frac{n_1 v_1}{n_1 v_1 + n_2 v_2}, \qquad \varphi_2 = \frac{n_2 v_2}{n_1 v_1 + n_2 v_2},$$

$$D = \left(\frac{\Delta E_1^0}{v_1}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta E_2^0}{v_2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

D'après van der Waals, l'énergie de vaporisation est $\frac{a}{v}$, travail de la pression interne. D est donc égal à $\frac{a_1^{1/2}}{v_1} - \frac{a_2^{1/2}}{v_2}$. Pour calculer les coefficients d'activité à partir de (25'), on assimile d'abord la différence $\overline{E'} - E^0$ à $\overline{H'} - H^0$, ce qui suppose négligeable le travail $p(v - v_0)$. D'autre part, pour un mélange idéal, $Q = 0$, c'est-à-dire $H_0 = \overline{H^i}$. En se rappelant que les mélanges sont supposés « réguliers » (Exp. I), on a

$$\overline{F_1^r} - \overline{F_1^i} = \varphi(x_1),$$

et, d'après la définition du coefficient d'activité,

$$\overline{F_1^r} - \overline{F_1^i} = RT \ln \gamma_1,$$

d'où, finalement,

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \varphi_2^2 D^2 \quad \text{et} \quad RT \ln \gamma_2 = v_2 \varphi_1^2 D^2. \quad (26)$$

Les (γ), déviations à la loi de Raoult, font ainsi intervenir les volumes molaires, les fractions (φ) et la différence D des énergies de vaporisation par unité de volume. Nous n'insisterons pas sur le caractère approximatif des formules (26). Remarquons seulement que les attractions X_1X_2 peuvent devenir très supérieures à celles correspondant à la moyenne des (K); il ne s'agira plus alors de forces de van der Waals, mais de forces électriques ou chimiques; nous verrons plus loin l'intervention de ces forces.

TABLEAU IV.

Liquide.	$v^2\left(\frac{dE}{dv}\right)_T$.	$v\,\Delta E$.	Rapport.
CCl_4	31,21	28,40	1,10
$SiCl_4$	34,00	32,0	1,06
$TiCl_4$	41,9	34,5	1,21
Heptane *n*	54,30	50,40	1,08
C_6H_6	29,20	27,80	1,05
$CHCl_3$	23,80	23,00	1,02
Éther	27,20	26,80	1,01
CS_2	13,50	15,15	0,89
Acétone	17,90	20,10	0,89
CH_4O	4,80	14,30	0,34
Hg	2,86	8,70	0,33

Hildebrand et ses collaborateurs ont cherché à montrer de diverses façons la justesse des idées précédentes. Par exemple [23], ils ont mesuré, pour certains liquides, les valeurs de $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$, utiles, comme nous l'avons vu ci-dessus, pour la prévision des déviations de Raoult. En utilisant, d'autre part, l'équation thermodynamique

$$\left(\frac{dE}{dv}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p,$$

ils ont calculé $\left(\frac{dE}{dv}\right)_T$ et montré que cette quantité est sensiblement de la forme $\frac{a}{v^2}$, au moins dans un domaine limité de température. Le « a » déduit de cette régularité est indiqué dans le Tableau IV, en même temps que $a = v\,\Delta E$ (en atm/l).

Les plus fortes discordances sont soulignées. Pour $TiCl_4$, les auteurs invoquent le haut point d'ébullition, pour CH_4O l'orientation mutuelle des molécules résultant de la structure polaire et une grande variation de W avec T; pour Hg enfin, l'intervention des forces répulsives. Ces forces ont été évaluées par Hildebrand, Wakeham et Boyd [24] à partir de l'étude du métal liquide aux rayons X. Le potentiel ε s'écrit

$$\varepsilon = \frac{5{,}49 \cdot 10^{-9}}{r^9} - \frac{3{,}52 \cdot 10^{-10}}{r^6};$$

le premier coefficient numérique est relativement moins important pour Hg que pour les gaz rares. Le mercure serait donc un liquide peu « dilaté », alors que les liquides normaux du Tableau IV le seraient assez par rapport à la structure « close-packed ». Les valeurs de a pour C_6H_6 varient d'ailleurs nettement avec T comme le montre le Tableau V.

Tableau V.

t	0	20	40	60	72,5	80
v (cm³)	86,6	88,8	91,0	93,4	95,0	96,0
$a = v\,\Delta E$ (atm)	2790	2750	2715	2675	2650	2630

Valeurs de ΔE à mettre dans les formules. — Les énergies de vaporisation doivent être empruntées à l'expérience. Si elles n'existent pas dans la littérature, on peut les calculer suivant la règle de Trouton $\left(\frac{\Delta H}{T}\right)$ = const. au point d'ébullition. Hildebrand a indiqué une modification de cette règle; la comparaison des énergies de vaporisation se fait, non au point d'ébullition, mais aux températures d'égal volume de la vapeur.

Le Tableau IV donne déjà quelques valeurs de a; le Tableau VI donne quelques valeurs de v et $\frac{\Delta E}{v}$; cette dernière expression représente $\frac{a}{v^2}$, c'est-à-dire la pression interne. Les nombres sont de diverses provenances et sont relatifs à la température de 25° C (sauf ceux marqués et relatifs à 0°).

On remarquera les grosses variations de la pression interne dans la liste des métaux et sa valeur considérable.

Tableau VI.

Groupes.	Substance.	v (cm³).	$\frac{\Delta E}{v}$ (atm/cm³) (1).	$\left(\frac{\Delta E}{v}\right)^{\frac{1}{2}}$ (cal/cm³).
Carbures d'hydrogène.	Butane n	102,0	1795	6,60
	Pentane n	116,3	2020	7,00
	Heptane n	147,6	2230	7,35
	Octane n	163,3	2330	7,50
	Cyclohexane	108,6	2510	7,80
	Benzène	89,3	3350	9,00
	Toluène	106,9	2860	8,62
	Naphtalène	123	3600	9,34
	m-Xylène	120,1	2700*	8,09
Dérivés halogénés organiques.	Chloroforme	80,7	3290	8,93
	CCl_4	97,1	3010	8,54
	C_2H_5Cl	69,9	3625*	9,37
	$C_2H_4Cl_2$	78,9	3400	9,08
	$C_2H_4Br_2$	86,5	3870	9,68
	Chlorobenzène	89,9	3740	9,52
	Bromochlorobenz.	105,5	3300	8,95
Aliphatiques divers.	CS_2	60,7	4110	9,98
	Méthanol	39,5	7230*	13,2
	Éthanol	57,1	4490*	10,4
	Éther	104,5	2290	7,45
	Acétone	72,4	2910*	8,40
	Acide acétique	56,1	4400*	10,3
	Acétate d'éthyle	98,6	2680*	8,09
	Acétate d'amyle	146,8	1960*	7,00
Aromatiques divers.	Aniline	91,5	3960	9,80
	Nitrobenzène	100,7	3725*	9,52
	Métacrésol	103,1	4290*	10,2
Métalloïdes.	Chlore	50,9	3620	9,36
	Soufre	136	5620	11,66
	Iode	59,2	7860	13,60
	Phosphore	70,4	8020	13,95
	$SiCl_4$	115,3	2365	7,57
	$TiCl_4$	110,5	3120	8,70
Métaux.	Ni	6,7	404700	99
	Cu	7,56	351000	92
	Ag	11,2	210600	71
	Al	11,3	185800	67
	Sn	16,9	161000	62
	Pb	19,1	95000	48
	Cd	14,2	66000	40
	Hg	15,3	35300	29
	K	47,1	17550	21

(1) En divisant ce nombre par 41,3, on obtient $\frac{\Delta E}{v}$ en cal/cm³.

C. **Quelques systèmes et leur pression de vapeur, du point de vue de la pression interne.** — HYDROCARBURES ALIPHATIQUES. — On trouvera la liste des systèmes étudiés dans Timmermans (p. 128-129). Sont, par exemple, pratiquement idéaux les mélanges pentane *n*-heptane *n*, hexane *n*-heptane *n*, heptane *n*-octane *n*, etc. Si l'on se reporte au Tableau VI, on voit que les P. I. des carbures, tout en croissant avec le P. M., restent assez semblables. L'idéalité des mélanges satisfait donc à la fois à la règle d'analogie vague et aux considérations sur la P. I.

SOLUTIONS BENZÉNIQUES. — On a étudié un nombre considérable de systèmes binaires où l'un des constituants est le benzène, plus de 300 à la date de 1935 d'après Timmermans. On trouve, dans ces systèmes, tous les exemples possibles; le mélange benzène-naphtalène donne une courbe des P linéaire, le mélange benzène-aniline une forte courbure (voisinage d'un domaine de démixtion), etc.

Le Tableau VII reproduit, d'après Hildebrand (*Solub.*, p. 124) les déviations de P en pour 100 à 20-25° : $x_1 = 0{,}8$ pour les deux premiers et 0,5 pour les autres. Les substances sont rangées par ordre des P. I. croissantes.

TABLEAU VII.

Substance.	$\left(\frac{\Delta E}{v}\right)^{\frac{1}{2}}$ (cal/cm³).	ΔP (%).
Butane *n*	6,60	64
Hexane *n*	7,20	11
Éther	7,45	0,2
Acétate d'éthyle	8,05	42
CCl_4	8,54	2
Toluène	8,62	5
$CHCl_3$	8,93	— 2
Benzène	9,00	0
$C_2H_4Cl_2$	9,08	0
CS_2	9,98	11
Méthanol	13,2	70

Il est net que les déviations sont faibles quand la P. I. du 2e composant est voisine de celle du benzène; l'acétate d'éthyle est mal placé.

Citons une vérification numérique. Elle est relative au mélange C_6H_6—$C_4H_{10}.n$. A 25°, on a $p_2^0 = 1823$ mm et $p_2 = 737$ mm pour $x_2 = 0{,}2$. D'où

$$RT\ln\frac{p_2}{p_2^0 x_2} = 418{,}5 \text{ cal.}$$

La table des P. I. donne

$$D = \left(\frac{\Delta E}{v}\right)_1 - \left(\frac{\Delta E}{v}\right)_2 = 2{,}40 \text{ (en cal).}$$

Le calcul par l'équation

$$RT\ln\gamma_2 = v_2\varphi_1^2 D^2$$

donne

$$D = 2{,}60.$$

La concordance est assez bonne; la différence est dans le sens attendu, les forces étant plus faibles que celles qui résultent de la moyenne géométrique.

Le système C_6H_6—CS_2 est considéré par Hildebrand comme vérifiant bien ses idées sur le rôle des volumes moléculaires. Il s'assure d'abord que, d'après les mesures de Sameshima (1918), pour les deux composants, $\ln\gamma$ est bien proportionnel au carré de φ_1 (ou φ_2), et beaucoup moins nettement à celui de x_1 (ou de x_2). La droite ($\log\gamma$ — φ^2) pour C_6H_6 est plus inclinée que pour CS_2. On montre facilement que cela tient aux deux volumes molaires très différents, en calculant D à l'aide de la valeur de $\ln\gamma$ pour $x_1 = 1$ ($\varphi_1 = 1$); on trouve, pour C_6H_6, 1,86 et pour CS_2, 1,78. La moyenne des deux nombres est plus élevée que la différence des deux $\left(\frac{\Delta E}{v}\right)$ qui est 1,0. Ce qui prouve de nouveau que cette différence donne, à cause des suppositions faites, une limite inférieure de D.

SOLUTIONS DANS CS_2. — Le Tableau VIII donne, toujours d'après Hildebrand, les mêmes valeurs qu'au Tableau VII, à 20° et pour $x = 0{,}5$.

TABLEAU VIII.

Substance.	$\left(\frac{\Delta E}{v}\right)^{\frac{1}{2}}$ (cal/cm³).	ΔP (%).
Isopentane	6,88	24
Éther	7,45	17
Toluène	8,32	4
Acétone	8,40	59
$CHCl_3$	8,93	15
C_6H_6	9,00	10
CS_2	10,0	0
CH_4O	13,2	Démixtion

L'acétone semble aberrante; peut-être à cause de sa polarité; le toluène se montre souvent meilleur solvant que le benzène, sans qu'on sache au juste pourquoi. Pour l'alcool méthylique, dont la polarité est cependant plus faible que celle de l'acétone, la déviation est plus marquée. C'est un cas où l'on invoque volontiers les liaisons H. Les autres corps obéissent à peu près à la règle des P. I. Il n'est pas douteux, d'après ces quelques résultats, que la

différence des P. I. explique certaines déviations sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir des associations douteuses; mais il subsiste encore des obscurités certaines.

Solutions métalliques. — On possède un nombre considérable de données sur ces solutions. Nous avons vu comment ont été déterminés les coefficients d'activité de ces solutions, soit à partir des pressions de vapeur, soit en utilisant les f. é. m. Grâce à ces deux méthodes, on possède actuellement un vaste matériel expérimental, dont on trouvera la liste dans l'ouvrage de Hildebrand et que cet auteur a utilisé pour répondre à quelques-unes des questions qui se posent au sujet de l'application des théories aux solutions métalliques.

Les calculs d'Hildebrand supposent la solution régulière; ils admettent donc que l'entropie de mélange est égale à celle d'une solution idéale. Est-ce exact ? La réponse la plus directe est donnée par l'étude du coefficient de température d'une pile. La formule de Nernst se généralise en celle déjà utilisée

$$E n\mathcal{F} = -RT \ln\left(\frac{a_1}{a_1^0}\right) \qquad (a_1^0 = 1), \qquad (27)$$

où a_1 est l'activité du métal électrochimiquement actif dans l'alliage. Si la solution est idéale, $a_1 = x_1$ et

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{R}{n\mathcal{F}} \ln x_1. \qquad (28)$$

La comparaison des résultats observés et calculés porte sur des coefficients de l'ordre de 0,05 mV par degré; la concordance est bonne pour les piles Zn-Cd, approchée à 10 pour 100 pour Cd-Pb et Cd-Sn, mauvaise pour Zn-Sn et Tl-Sn. Les solutions ne sont donc pas toutes régulières.

Tableau IX.

Alliage.	t.	$\overline{F}_1 - \overline{F}_1^i$.	$\overline{H}_1 - \overline{H}_1^i$ calculé.	$\overline{H}_1 - \overline{H}_1^i$ expér.
Zn dans Cd ..	456	1800	1700	1500
Cd » Sn...	431	1000	1300	1400
Cd » Pb ..	432	1750	2300	2200
Zn » Sn...	432	1150	2500	2200
Tl » Sn...	352	1300	1800	–
Pb » Bi...	475	—1300	—1450	—1500
Sn » Bi...	330	100	–	— 400
Cd » Bi...	431	0	0	–
Tl » Pb ..	438	0	0	–

D'autres auteurs ont comparé la déviation

$$\overline{F}_1 - \overline{F}_1^i = RT \ln\left(\frac{a_1}{x_1}\right)$$

à $\overline{H}_1 - \overline{H}_1^i$. La première quantité résulte de l'expérience; la deuxième a été, d'une part, calculée par la formule de Helmholtz, d'autre part déterminée par calorimétrie par Kawakami (1927). Le Tableau IX se rapporte à des x_1 très faibles; cette extrapolation a été faite par Hildebrand en portant les $\overline{F}_1 - \overline{F}_1^i$ en fonction des (φ) et non des (x); cette représentation donne des droites.

L'accord entre les ΔH obtenus par les deux procédés est bon; mais ΔF et ΔH peuvent être assez différents; la conclusion est donc la même que ci-dessus.

Usage des fractions molaires ou des fractions en volume. — Voici un exemple où les deux procédés donnent des résultats assez différents. Les (v) de Cd et Pb à 432° sont respectivement 14,25 et 19,70. Les deux équations à comparer sont

$$\overline{F}_1 - \overline{F}_1^i = v_1 \varphi_2^2 D^2, \qquad (9)$$

et

$$\overline{F}_1 - \overline{F}_1^i = b x_2^2. \qquad (10)$$

Le Tableau X donne les valeurs de D et b calculées par ces deux équations.

Tableau X.

x_1.	$\log\left(\frac{a_1}{x_1}\right)$.	$\overline{F}_1 - \overline{F}_1^i$ (cal).	x_2^2.	φ_2^2.	D^2.	b.
0,786	0,044	142	0,0467	0,075	133	3040
0,696	0,080	258	0,0925	0,142	127	2790
0,584	0,130	419	0,173	0,246	119	2420
0,509	0,176	567	0,241	0,327	122	2350
0,401	0,243	782	0,359	0,441	124	2180
0,155	0,421	1355	0,714	0,780	122	1900
0,123	0,469	1510	0,769	0,825	128	1960

D est constant et égal en moyenne à 11,2; b est, au contraire, très variable. Hildebrand a trouvé qu'il en est ainsi également pour les systèmes Cd dans Sn ($D = 8{,}22$); Zn dans Cd ($D = 13{,}05$); Zn dans Sn ($D = 12{,}04$). On peut considérer que ces résultats terminent une polémique Hildebrand-Guggenheim. Il vaut mieux employer les fractions en volume.

Cela ne veut d'ailleurs pas dire que la différence D a bien la valeur calculée par Hildebrand, soit

$$\left(\frac{a^{\frac{1}{2}}}{v}\right)_1 - \left(\frac{a^{\frac{1}{2}}}{v}\right)_2.$$

S'il en était ainsi, en prenant trois couples comme Cd-Sn, Zn-Cd et Zn-Sn, on devrait déduire la valeur de D, pour le troisième des valeurs pour les deux premiers. On trouve respectivement 8,22,

13,05 et 12,04 comme vu ci-dessus; on vérifie qu'il est impossible de calculer des valeurs de $\left(\frac{a^{\frac{1}{2}}}{v}\right)$ qui rendent compte de ces valeurs des (*D*). Hildebrand pense que les électrons de conductibilité doivent jouer un rôle important pour les métaux et ce rôle n'est pas explicité dans les formules. Il est probable également que les intégrales $\int \frac{W}{r^4}\, dr$ ne sont pas les mêmes pour les différentes substances, comme on l'a supposé. Il n'est pas trop étonnant de voir qu'une formule qui s'applique aux solutions d'iode dans l'heptane ($D^2 = 13,7$) ne s'applique plus aussi bien pour les métaux où D^2 atteint les valeurs énormes de 70 à 170. Le tableau des P. I. a montré que celles des métaux sont hors de proportion avec celles des corps organiques.

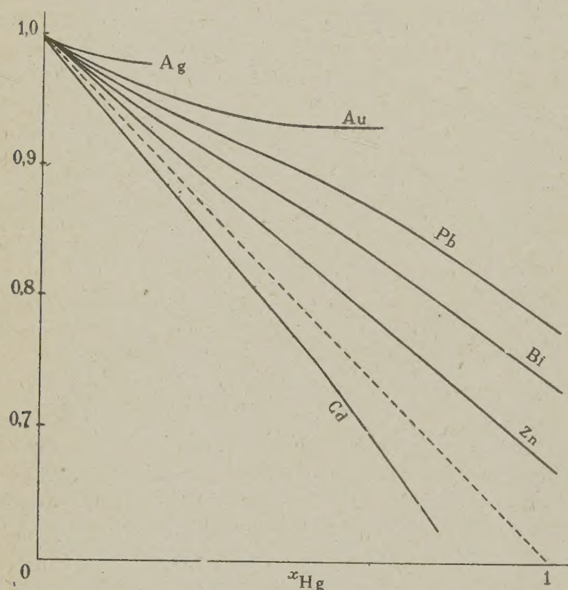


Fig. 3.

Pour terminer ce paragraphe, nous reproduirons, d'après Hildebrand, la figure 3. Elle représente les activités du mercure dans différents amalgames. La ligne droite pointillée est la droite idéale de Raoult. Beaucoup de métaux donnent des déviations positives. Celles de Ag et Au sont énormes; la place de Ag est bien celle qui résulte de sa P. I. par rapport aux autres métaux; mais la déviation de Zn est moindre que celle de Bi, leurs P. I. sont dans l'ordre inverse. De même Cd donne une déviation négative; dans ce cas, on connaît un composé $HgCd_3$. Dans ce cas, on trouve donc encore des discordances avec la théorie des P. I.

D. **Usage de l'azéotropisme pour la prévision des déviations de Raoult.** — AZÉOTROPES NÉGATIFS. — Il existe des mélanges dont la pression de vapeur isotherme passe par un maximum pour une certaine composition du liquide; exemple : hexane-iodure d'éthyle. On sait que la vapeur a nécessairement la composition du liquide en ce point; en faisant bouillir le mélange à P maximum, on n'effectuera donc aucune séparation, d'où le nom d'*azéotrope*. Dans ce cas, l'azéotropisme est dit négatif; la composition azéotropique change avec la pression; par exemple, pour le mélange C_6H_{14}—C_2H_5I, la température d'ébullition passant de 60 à 68°, le x (iodure) passe de 0,38 à 0,63.

La proximité des deux températures d'ébullition des deux composants purs facilite l'existence d'un mélange azéotrope; on comprend, en effet, qu'une légère déviation positive de Raoult puisse se traduire dans ce cas par un maximum dans la courbe de P. D'après Lecat, l'écart Δ des P. E. ne peut pas dépasser 100°; d'autre part, l'écart δ de la température d'ébullition de l'azéotrope et de celle du composant le plus volatil ne dépasse pas 20°.

On a cru pouvoir déduire de la présence d'un azéotrope que le mélange devait présenter des écarts à l'idéalité. Timmermans a montré que si $\Delta < 10°$, l'existence d'un azéotrope n'est pas incompatible avec celle d'une courbe de congélation pratiquement idéale, pourvu que δ soit suffisamment petit. Au contraire, si $\Delta \geqslant 10$, l'existence de l'azéotrope est une preuve certaine de non-idéalité, même si δ est très petit.

Si les composants diffèrent beaucoup au point de vue de la pression interne ou de la polarité, on peut s'attendre à des déviations importantes, donc à un azéotrope. Exemple : cyclohexane (P. E. 80°,8)-méthyléthylcétone (P. E. 79°,6); azéotrope (72°). Si Δ est cependant trop grand, malgré les déviations nettes, on ne trouve pas d'azéotrope. Exemple : cyclohexane-diéthylcétone (P. E. 102°,2).

MÉLANGES A P MINIMUM. AZÉOTROPES POSITIFS. — Nous avons vu que si les deux composants ont une tendance à donner une combinaison additionnelle, les déviations de la loi de Raoult sont négatives. Si ces déviations sont suffisantes et si les P. E. sont assez voisins, on aura, cette fois, un minimum dans la courbe (P, x) et un mélange à point d'ébullition maximum sous pression constante. Exemple : chloroforme (P. E. 61°,0)-acétone (56°,3), azéotrope (63°,4). De même pyridine (115°,5)-acide propionique (140°,7); azéotrope (150°,8). Enfin aniline (184°,4)-HCl (—80°) azéotrope (244°,8).

De l'existence d'un azéotrope, on ne pourra pas toujours déduire que le mélange s'écarte beaucoup de l'idéalité et réciproquement, dans un cas de non-idéalité net, on n'observera pas toujours un azéotrope. Exemple : on connaît plusieurs composés pour le mélange chloroforme-éther; on ne connaît pas d'azéotrope.

Manuscrit reçu le 4 octobre 1943.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Timmermans, *Les solutions concentrées* (Masson, édit.; Paris, 1936).
[2] Young, *Fractional distillation*, London, 1913.
[3] Eucken, *Grundriss der physikalischen Chemie*, Leipzig, 1934.
[4] Hildebrand, *Solubility*, New-York, 1936.
[5] Kawakami, *Sc. Rep. Toh. Imp. Univ.*, 1927, **16**, p. 915.
[6] Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, p. 151.
[7] Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, p. 500.
[8] Rothmund, *Z. physik. Chem.*, 1898, **26**, p. 459. *Voir* aussi son livre : *Löslichkeit und Löslichkeitbeeinflussung*, Leipzig, 1907.
[9] Walden, *Z. physik. Chem.*, 1909, **66**, p. 409. *Voir* aussi son livre : *Die Lösungstheorien*, Suttgart, 1910.
[10] Van Laar, *Z. physik. Chem.*, 1908-1909, pass. La théorie est exposée dans la monographie de Kremann.
[11] Kremann, *Die Eigenschaften der binären Flussigkeitsgemische*. Enke, Suttgart, 1916.
[12] D. Berthelot, *C. R. Acad. Sc.*, 1898, **126**, p. 1856.
[13] Dolezalek, *Z. physik. Chem.*, 1908, **64**, p. 727.
[14] Zawidski, *Z. physik. Chem.*, 1900, **35**, p. 129.
[15] Dolezalek et Schulze, *Z. physik. Chem.*, 1913, **83** p. 45.
[16] Hildebrand, Foster et Beebe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, **42**, p. 545.
[17] Hildebrand et Eastman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1915, **37**, p. 2452.
[18] Hildebrand et Keyes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1917, **39**, p. 2126.
[19] Y. Doucet, *J. de Physique*, 1942, **3**, p: 177, et 1943, **4**, p. 41.
[20] Hildebrand et Wood, *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, p. 12.
[21] E. Darmois, *L'état liquide de la matière* (Albin Michel, édit.; Paris, 1943).
[22] Van Laar, *Z. physik. Chem.*, 1928, **137** A, p. 421.
[23] Hildebrand et autres, *Phys. Rev.*, 1928, **31**, p. 135.
[24] Hildebrand, Boyd et Wakeham, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 1094.

SUR UN ENREGISTREUR DE PRESSION. SON APPLICATION A L'ÉTUDE DES PROPAGATIONS D'ONDES DANS LES CANAUX ET LES CONDUITES FORCÉES

Par André FORTIER et Paul SAUVAGE.

Pour étudier expérimentalement les propagations d'ondes dans les canaux, on est conduit à enregistrer les variations, en fonction du temps, du niveau de l'eau dans différentes sections d'un canal. Les limnigraphes actuellement utilisés sont généralement du type à flotteur. Ces appareils conviennent bien pour enregistrer des variations très lentes de niveau, mais sont difficilement adaptables aux variations rapides. Les limnigraphes à flotteur ont trop d'inertie et il est difficile de construire un flotteur qui ne plonge pas au moment d'une montée brusque du niveau. Enfin, ces appareils sont fragiles, malgré leur simplicité, la liaison mécanique entre le flotteur et l'enregistreur proprement dit est continuellement au contact de l'eau et, par suite, se détériore rapidement. Pour des expériences de laboratoire à petite échelle, les Américains ont enregistré les déplacements de la surface de l'eau en utilisant un condensateur variable dont l'armature fixe est un plateau horizontal disposé à quelques centimètres au-dessus de la surface de l'eau qui constitue elle-même l'armature mobile. Un montage électrique convenable permet d'enregistrer les variations de capacité du condensateur. Cet appareil d'un maniement délicat ne peut être employé que pour des variations faibles de niveau. Enfin, dans bien des cas, on se contente de suivre, au moyen d'une pointe manœuvrée à la main, les déplacements de la surface de l'eau; un appareil mis au point par Caravel permet d'asservir les déplacements de la pointe aux déplacements de la surface de l'eau et rend ce procédé automatique, mais cet appareil ne convient encore qu'aux variations lentes et de faible amplitude.

Au lieu d'enregistrer les déplacements d'un point géométriquement lié à la surface de l'eau, il est souvent beaucoup plus simple d'enregistrer les variations de pression en un point fixe au-dessous de la surface de l'eau, étant entendu que ce procédé cesse d'être correct lorsque les accélérations verticales des particules liquides et les courbures de la surface libre ne sont plus négligeables. Le manomètre que nous avons étudié était tout d'abord destiné à traduire en variations de pression les variations de niveau d'un canal. Nous avons choisi un manomètre du type à membrane métallique en raison de son inertie très faible. Afin d'éviter, autant que possible, les inconvénients dus à la réactivité et à l'hystérésis de la membrane, nous avons utilisé une membrane mince fortement tendue, de façon que les tensions supplémentaires dues aux déformations de la membrane sous l'action de la pression soient négli-

geables devant la tension initiale. Dans ces conditions, la membrane revient instantanément et rigoureusement dans sa position d'équilibre lorsqu'on annule la différence de pression entre ses deux faces. Mais, en contre-partie, les déplacements de la membrane sont toujours très faibles et la mesure où l'enregistrement de ces déplacements exige un procédé d'amplification, très sensible.

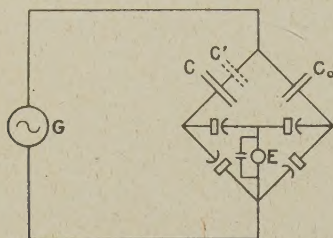


Fig. 1.

Nous avons utilisé le procédé classique qui consiste à constituer avec la membrane et une armature fixe un condensateur de capacité variable. Différents montages électriques permettent alors de traduire ces variations de capacité en variations de courant susceptibles d'actionner un enregistreur.

L'appareil réalisé utilise un montage en forme de pont comprenant la capacité variable C constituée par la membrane et une armature fixe, une capacité C_0 de compensation et 4 diodes. Ce pont est alimenté par un générateur haute fréquence G comprenant un circuit oscillant entretenu par lampe. L'ensemble des 4 diodes permet de combiner les alternances positives du courant de membrane avec les alternances négatives du courant de compensation. L'enregistreur E indique la valeur moyenne du courant ainsi obtenu.

Le réglage du zéro, en l'absence de pression appliquée, s'effectue par retouche de C_0. L'échelle de l'enregistrement est ajustée par variations de la fréquence du générateur. Ces deux réglages sont rigoureusement indépendants si le pont est bien constitué. La linéarité déviation-pression, indispensable pour le dépouillement des enregistrements, est obtenue avec une grande précision par l'adjonction de capacités fixes convenables telle que C' en série ou en parallèle avec la capacité de membrane.

L'erreur relative sur la mesure est égale à l'écart relatif de la tension haute fréquence d'alimentation du pont. Une stabilisation par lampe fer-hydrogène des circuits d'alimentation de l'oscillateur permet de réduire à moins de 1 pour 100 les variations consécutives à une variation de tension du secteur de ± 5 pour 100.

L'influence du vieillissement est pratiquement négligeable pour la lampe oscillatrice. Pour les diodes, l'augmentation de résistance interne due à leur usure, introduit une légère erreur, acceptable tant que cette résistance reste très inférieure à la réactance des capacités utilisées. La résistance de l'enregistrement doit être choisie aussi faible que possible. Les essais effectués montrent qu'un fonctionnement normal de 2000 h peut être obtenu avec des lampes de qualité courante.

La sensibilité et la précision du manomètre à condensateur ainsi réalisé sont telles que nous avons songé à l'utiliser pour la méthode Gibson de mesure des débits de conduites forcées. Cette méthode consiste à calculer le débit dans une conduite forcée à partir de l'aire de la courbe des surpressions provoquées par la fermeture de la conduite. Nous avons construit pour cela un manomètre différentiel à condensateur spécialement adapté aux mesures sous forte pression moyenne. Ce manomètre permet d'enregistrer des surpressions de l'ordre de 1 m d'eau, à 0,5 pour 100 près, et est susceptible d'un emploi beaucoup plus général que le manomètre enregistreur à mercure de Gibson. En particulier, nous l'utilisons actuellement, en raison de son inertie très faible, pour étudier les fluctuations de pression dans une conduite en régime « en moyenne permanent ».